

0- 789027

На правах рукописи

**КУРЕНКОВ АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С  
АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В РАСТВОРАХ**

**02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

**Автореферат**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Казань – 2011**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Заикин Александр Евгеньевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Строганов Виктор Федорович  доктор химических наук, профессор Серова Валентина Николаевна
Ведущая организация	Чувашский государственный университет, г. Чебоксары

Защита диссертации состоится "21" сентября 2011 г. в 10 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО  
«Казанский государственный технологический университет» по адресу:  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан "16" июня 2011

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000685498

Учёный секретарь диссертационного  
совета

*Черезова* Е.Н. Черезова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Водорастворимые полимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-АМС) и акриловой кислоты (АК) обладают комплексом ценных свойств и находят широкое применение в различных отраслях науки, техники и в медицине. Полимеры АК используются в качестве связующих, пленкообразователей, шлихтующих агентов, флокулянтов и стабилизаторов дисперсных систем, а полимеры Н-АМС и ее солей применяются в качестве флокулянтов, стабилизаторов, антистатических и антикоррозионных агентов. Известны многие случаи, когда сополимеры совмещают и усиливают индивидуальные свойства гомополимеров. В этой связи для получения сополимеров с разнообразными практически важными свойствами является актуальным изучение возможности и закономерностей радикальной сополимеризации производных Н-АМС и АК. Согласно вышесказанному актуальным является разработка приемов и методов управления процессами синтеза сополимеров для получения сополимеров с различными свойствами.

Исследования радикальной (со)полимеризации неперелых электролитов, как слабых (работы под руководством Кабанова В.А. и Топчиева Д.А.), так и сильных (работы под руководством Куренкова В.Ф. и Мягченкова В.А.), показали, что кинетические параметры процесса и характеристики образующихся (со)полимеров значительно зависят от природы реакционной среды. Это связано с изменением реакционной способности мономеров вследствие сольватации, комплексообразования, ионизации и межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде. При этом в качестве сомономерных пар использовались акриламид с п-стиролсульфокислотой, акриламид с маленовой кислотой и др. Для дальнейшего развития исследований в данном направлении представляло интерес изучение осложненной сополимеризации Na-АМС с Na-АК в различных средах.

**Цель работы** - изучение основных закономерностей и специфических особенностей гомогенной радикальной сополимеризации Na-АМС с Na-АК в водных и водно-органических средах, с учетом состояния ионогенных групп мономера и сополимера; определение возможности осуществления направленного синтеза сополимеров путем варьирования параметров реакционной среды; оценка свойств образующихся сополимеров.

В соответствии с поставленной целью предстояло решить следующие задачи:

- выявить влияние ионной силы растворов на сополимеризацию в воде и в водно-солевых растворах;
- установить кинетические закономерности сополимеризации в водно-органических средах различного состава, содержащих диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), метанол и изопропанол;

- выявить эффективность использования сополимеров в качестве флокулянтов и стабилизаторов водных суспензий каолина в зависимости от их состава и добавок низкомолекулярных солей, а также в отсутствие и в присутствии коагулянтов;

- оценить термические, антистатические и адгезионные свойства сополимеров.

**Научная новизна.** Впервые установлены кинетические закономерности осложнённых процессов радикальной сополимеризации Na-AMC с Na-AK в водных и водно-органических средах с учетом состояния эндогенных групп мономеров и сополимеров в исследуемых средах, определяющих характер электростатических взаимодействий реагирующих частиц, а также сольватации мономеров, влияющих на их реакционную способность. Установлена взаимосвязь кинетических параметров сополимеризации и характеристик образующихся сополимеров с условиями проведения синтеза, что может быть использовано для целенаправленного получения сополимеров с различными характеристиками и прикладными свойствами.

**Практическая ценность** работы заключается в следующем:

- установлена возможность получения сополимеров Na-AMC с Na-AK с различными характеристиками (вязкостью и химическим составом) и высоким выходом путем варьирования природы реакционной среды;

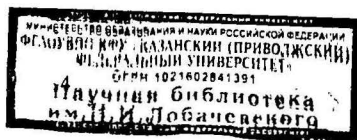
- показано, что при концентрациях сополимеров в водных суспензиях каолина в пределах  $C_{\Pi}=(1-10) \cdot 10^{-3}$  мас.% они являются эффективными стабилизаторами, а при  $C_{\Pi}<1 \cdot 10^{-3}$  мас.% проявляют флокулирующие свойства;

- выявлена возможность использования сополимеров Na-AMC с Na-AK в качестве адгезионных и антистатических покрытий на подложках различных промышленных полимеров, а также клеящих составов для бумаги.

**Автор защищает** результаты закономерностей радикальной сополимеризации Na-AMC с Na-AK в водных и водно-органических средах, а также свойств и применения полученных водорастворимых сополимеров.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 статей, из них 10 в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 13 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на XII и XIII Международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2008, 2009); V Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2009); 43 и 44 региональных студенческих научно-практических конференциях «Актуальные проблемы химии и охраны окружающей среды» «Человек, гражданин, ученый» (Чебоксары, 2009, 2010); IV Всероссийской научно-практической конференции «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» «Полимер-



2010» (Бийск, 2010); XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» (Москва, 2010).

Результаты работы в 2009 г. и 2010г. отмечены стипендией Президента РФ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 143 наименование и списка публикаций автора. Диссертация включает 38 таблиц и 58 рисунков.

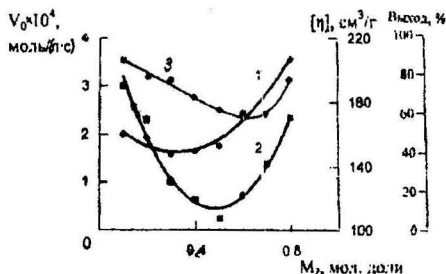
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сополимеризацию Na-AMC с Na-AK проводили в 10-40%-ных растворах мономеров в воде, водно-солевых и водно-органических (ДМСО, ДМФА, метанол, изопропанол) средах при pH 9 и 60°C с использованием инициатора - перексосульфата калия (ПК). Поддержание pH=9 обеспечивало эффективность инициирования и постоянство его скорости при изменении ионной силы раствора, а также исключало возможность гидролиза Na-AMC. Во всех средах реакция протекала в гомогенных условиях за исключением сополимеризации в смесях воды с ДМСО и ДМФА (при концентрации последних более 75 об.%).

### Сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в водных растворах

Кинетика сополимеризации Na-AMC ( $M_1$ ) с Na-AK ( $M_2$ ) изучалась dilatометрическим методом при  $[PK]=5 \times 10^{-4}$  моль/л. Реакция проводилась при различных концентрациях и соотношениях сомономеров и добавках NaCl (2М раствор).

При сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде ( $[M_1+M_2]=20\%$ ) зависимости начальной скорости  $v_0$  и характеристической вязкости раствора сополимера  $[\eta]$  от содержания в мономерной смеси  $M_2$  изменяются экстремально с минимумами при 0,3 и



0,5 мол. долей соответственно (рис. 1). В условиях эксперимента сополимеризация протекает с высоким выходом (кривая 3).

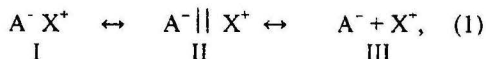
В широкой области отношений  $[M_1]/[M_2]$  получаются сополимеры, обогащённые звеньями Na-AK (рис.2). Эффективные относительные активности мономеров при сополимеризации

Рис. 1. Зависимости начальной скорости сополимеризации  $V_0$  (1),  $[\eta]$  (2) и выхода (3) сополимера Na-AMC с Na-AK от содержания в исходной мономерной смеси Na-AK ( $M_2$ ), полученные при сополимеризации в воде  $[M_1+M_2]=20\%$

$r_1=k_{11}/k_{12}$  (для Na-AMC) и  $r_2=k_{22}/k_{21}$  (для Na-AK), найденные методом Келена-Тюдоса, составляют:  $r_1=0,085 \pm 0,03$  и  $r_2=1,53 \pm 0,03$  (в воде);  $r_1=0,13 \pm 0,03$  и

$r_2=3,60\pm 0,03$  (в 2М растворе NaCl). Значения  $r_2>r_1$ , что свидетельствует о большей реакционной способности Na-AK по сравнению с Na-AMC, что объясняется влиянием стерического фактора. При добавлении NaCl (переход от кривой 1 к кривой 2) наблюдается обогащение сополимера звеньями Na-AK. Это следствие наиболее значимого увеличения  $r_2$  по сравнению с  $r_1$ .

Одним из факторов эффективного воздействия на сополимеризацию ионогенных мономеров является ионная сила раствора ( $\mu$ ). Следует отметить, что непостоянство  $\mu$  по причине изменения концентрации ионогенных мономеров в исходной смеси и в ходе сополимеризации, а также при добавлении NaCl, обуславливает неизоионность условий синтеза и непостоянство «констант» скоростей  $k_p$  и  $k_o$ , а также «констант» сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Поэтому сополимеризация с участием исследуемых мономеров не может быть описана классическими уравнениями с фиксированными значениями  $r_1$  и  $r_2$ . Для объяснения влияния  $\mu$  на сополимеризацию рассмотрим ионизационное равновесие ионогенных групп мономера и макрорадикалов в растворе:



где  $\text{A}^-$  - анион мономера или макрорадикала;  $\text{X}^+$  - катион; I, II, III - соответственно контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы. В водных растворах при pH=9 ионогенные группы ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{COONa}$ ) мономеров и их звеньев в сополимере Na-AMC с Na-AK полностью ионизованы. С увеличением  $\mu$  равновесие (1) смещается влево, что влияет на электростатические взаимодействия в реакционной системе и конформационное состояние растущих цепей. Это способствует уменьшению электростатических отталкиваний между одноименно заряженными частицами в актах роста и обрыва цепей, что увеличивает элементарные константы роста  $k_p$  (т.е.  $k_{11}$ ) и обрыва цепей  $k_o$ . Однако Na-AMC и Na-AK отличаются геометрическими размерами заместителей, на концах которых расположены ионогенные группы. Размещение сульфатной группы на более громоздком заместителе по сравнению карбоксилатной группой должно способствовать при добавлении NaCl меньшему изменению  $k_{11}$  по сравнению с  $k_{22}$ , вследствие чего  $r_2>r_1$ .

Показано, что в ходе сополимеризации состав и  $[\eta]$  раствора сополимера не изменяются с увеличением конверсии, что объясняется образованием в

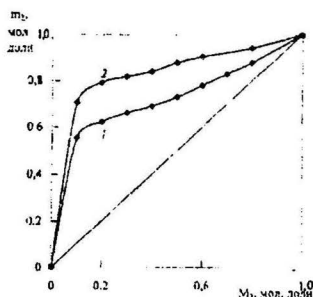


Рис. 2. Зависимость мгновенного содержания звеньев Na-AK  $m_2$  в сополимере Na-AMC с Na-AK от содержания Na-AK в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ) при сополимеризации в воде (1) и в водном растворе NaCl (2).  $[\text{M}_1]+[\text{M}_2]=20\%$ , конверсия  $<3\%$

концентрированных растворах ассоциатов типа мицелл, имеющих внутри гидрофобные, а снаружи – гидрофильные группы. Вследствие стерических затруднений проникновение Na-AMC к макрорадикалу внутрь мицелл более ограничено по сравнению с Na-AK. Проникновение внутрь мицелл молекул Na-AK компенсировало уменьшение их содержания с увеличением конверсии при сополимеризации, что способствует поддержанию постоянного состава мономерной смеси вблизи макрорадикала и обеспечивает неизменность состава сополимера.

При сополимеризации в воде отмечено увеличение  $v_0$  с увеличением концентрации Na-AMC, Na-AK и ПК. Установлено эмпирическое уравнение скорости сополимеризации в воде:

$$V_C = k_C [\text{Na-AMC}]^{2,2} [\text{Na-AK}]^{1,0} [\text{ПК}]^{0,5}, \quad (2)$$

где  $k_C$  – константа скорости сополимеризации.  $k_C = (k_p / k_o^{1/2}) (2f k_{расп})^{1/2}$ , где  $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_{расп}$  – соответственно константы роста, обрыва и распада инициатора,  $f$  – эффективность инициирования.

### Концентрационный эффект при сополимеризации

Концентрационный эффект обусловлен особенностями сополимеризации ионогенных мономеров и является необычным с позиции классической теории. Сущность данного эффекта заключается в зависимости состава сополимера от суммарной концентрации сомономеров при фиксированном соотношении мономеров в смеси и степени их конверсии. Увеличение суммарной концентрации мономеров увеличивало  $v_0$ ,  $[\eta]$ , выход и несколько повышало содержание звеньев Na-AMC в сополимере (рис. 3, переход от кр. 1 к кр. 3). Кроме того, суммарная концентрация сомономеров сильно влияет на вид зависимостей  $v_0$  и  $[\eta]$ . Они возрастают с увеличением содержания Na-AMC в исходной мономерной смеси. Тогда как при 20%-ной суммарной концентрации мономеров  $v_0$  и  $[\eta]$  изменяются экстремально от содержания Na-AK ( $M_2$ ) в мономерной смеси.

Характер зависимостей рис. 3 соответствует эффективным значениям  $r_1$  и  $r_2$ , приведенным в табл. 1. Во всех случаях  $r_2 > r_1$ .

С увеличением суммарной концентрации сомономеров увеличивается  $\mu$ , а ионизационное равновесие (1) смещается влево, что уменьшает

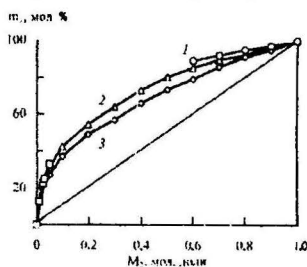


Рис. 3. Зависимость мгновенного содержания звеньев Na-AK в сополимере  $m_2$  от его содержания в исходной мономерной смеси  $M_2$ .  $[M_1]+[M_2]$ : 10 (1), 30 (2) и 40 мас. % (3)

электростатические отталкивания одноименно заряженных частиц в актах роста и обрыва цепей. Однако превалирующим, по-видимому, является увеличение значения константы скорости роста  $k_p$  (т.е.  $k_{11}$ ) по сравнению с  $k_o$ , что подтверждается повышением  $[\eta]$  сополимера с увеличением суммарной начальной концентрации мономерной смеси. Для

непредельных кислот и амидов характерно образование ассоциатов с участием молекул воды, которые влияют на параметры (со)полимеризации. Образование комплексно-связанных водородными связями молекул мономера Na-AK, вероятно, создавало стерические затруднения в реакции роста цепи, что способствовало уменьшению  $k_{22}$  и  $r_2$ . Образование ассоциатов Na-AMC, подобных вышеприведенным, скорее всего, не происходит вследствие конкурирующего образования водородных связей типа  $-SO_3^- \cdots H-O-H \cdots O=C<$ .

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  при сополимеризации Na-AMC ( $M_1$ ) с Na-AK ( $M_2$ )

$([M_1]+[M_2]),\%$	$r_1$	$r_2$
30	$0.08 \pm 0.01$	$3.71 \pm 0.04$
40	$0.12 \pm 0.01$	$2.03 \pm 0.03$

С повышением температуры  $v_0$  увеличивается, а  $[\eta]$  уменьшается. На значениях  $v_0$  сказывается изменение с температурой степени ионизации ионогенных групп, характера электростатических взаимодействий и конформационного состояния макрорадикалов при сополимеризации. Найдена эффективная энергия активации  $E = 37.5$  кДж/моль.

#### **Сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в водно-диметилсульфоксидных растворах**

Сополимеризацию Na-AMC с Na-AK проводили в 20%-ных растворах в воде и в смесях вода – ДМСО (75:25, 50:50, 25:75) при 60°C с использованием ПК. Установлено возрастание  $v_0$  и  $[\eta]$  сополимера с увеличением содержания воды в бинарном растворителе. Это вызвано усилением протонодонорной способности среды, которая повышает концентрацию водородных связей между группой  $C=O$  у обоих мономеров и растворителем. В результате возрастает полярность двойной связи и увеличивается реакционная способность сомономеров и  $v_0$ . Наблюдаемое уменьшение значений  $[\eta]$  при увеличении содержания ДМСО в бинарном растворителе, очевидно, вызвано снижением ММ сополимера за счет усиления реакции передачи цепи на молекулы ДМСО.

В смесях вода – ДМСО=75:25 и 25:75 отмечено снижение  $v_0$  и  $[\eta]$  с увеличением содержания Na-AK в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ).

Как и воде, в смесях вода – ДМСО с увеличением содержания Na-AK в исходной смеси возрастает содержание звеньев Na-AK в сополимере. При этом в широкой области составов исходной мономерной смеси образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK. Найденные методом Келена–Тьюдоша значения  $r_1$  и  $r_2$  в смесях вода – ДМСО (75:25 и 25:75) равны:  $r_1=0,03 \pm 0,03$  и  $r_2=1,17 \pm 0,03$ . При замене смеси вода – ДМСО на воду содержание звеньев Na-AK в сополимере возрастает.

На составе сополимеров Na-AMC с Na-AK, полученных в использованных растворителях сказывалось влияние двух основных противоположных факторов. С одной стороны, при добавлении ДМСО к воде уменьшается



сольватация сомономеров за счет образования Н-связей, которая снижает активность сомономеров при сополимеризации. С другой стороны, при добавлении ДМСО к воде уменьшается полярность среды и степень ионизации ионогенных групп в цепях, что изменяет их конформацию. Ослабление электростатического отталкивания между макрорадикалами и мономерами увеличивает элементарные константы скорости роста цепей  $k_{11}$  и  $k_{22}$ . Можно полагать, что при переходе от воды к смеси вода – ДМСО (75:25) электростатические эффекты невелики и их влияние на состав сополимеров не превышает действия сольватации сомономеров. При замене смеси вода – ДМСО (75:25) на смесь вода – ДМСО (25:75) усиливаются электростатические взаимодействия в системе и их одновременное проявление с сольватацией сомономеров, очевидно, приводило к неизменности состава сополимера Na-AMC с Na-AK.

При сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смеси вода – ДМСО (75:25) зафиксирована нелинейность зависимости  $\lg v_0 = f(\lg [\text{Na-AMC}])$  и увеличение порядка реакции по мономеру с повышением концентрации Na-AMC от 1,6 до 3,1, что связано с увеличением относительной вязкости исходной мономерной смеси ( $\eta_{\text{отн}}$ ). С учетом вязкостного фактора установлено эмпирическое уравнение общей скорости:

$$V_C = k_C [\text{Na-AMC} \cdot \eta_{\text{отн}}^{0,5}]^{2,2} [\text{Na-AK}]^{1,1} [\text{ПК}]^{0,9}. \quad (3)$$

Сопоставление уравнений (2) и (3) свидетельствует о малом изменении порядков реакции по сомономерам и существенном изменении порядка реакции по инициатору. Порядок реакции по инициатору 0,5 в уравнении (2) свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей, а порядок по инициатору 0,9 в уравнении (3) – о мономолекулярном обрыве цепей вследствие частичной микрогетерогенности сополимеризации в концентрированных растворах мономеров в смеси вода – ДМСО (75:25).

#### Сополимеризация в водно-диметилформамидных растворах

Сополимеризацию Na-AMC с Na-AK проводили в 20%-ных растворах в воде и в смесях вода – ДМФА (75:25, 50:50 и 25:75) при 60°C с использованием ПК. Показано возрастание значений  $v_0$  и  $[\eta]$ , выхода и содержания звеньев Na-AK в сополимере с увеличением содержания воды в бинарном растворителе, что вызвано усилением протонодонорной способности среды.

С увеличением содержания Na-AK в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ) значения  $v_0$  и выхода снижаются.

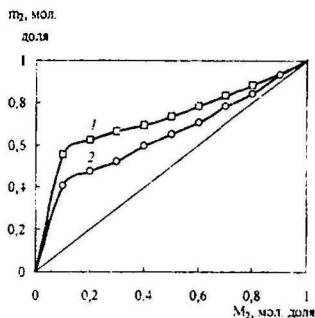


Рис. 4. Зависимость мгновенного содержания звеньев Na-AK  $m_2$  в сополимере от его содержания в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ) при сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде (1) и в смеси вода-ДМФА=25:75 (2)

В широкой области составов исходной мономерной смеси образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK (рис. 4). По данным диаграммы состава рассчитывали  $r_1$  и  $r_2$ , значения которых равны:  $r_1=0,03\pm 0,03$  и  $r_2=1,24\pm 0,03$ . В исследованных средах значения  $r_1 < r_2$ . Обнаружено увеличение содержания звеньев Na-AK в сополимере при замене смеси вода – ДМСО на воду (рис. 4, переход от кривой 2 к кривой 1) вследствие преимущественного увеличения  $r_2$  по сравнению с  $r_1$ .

При сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смеси вода – ДМФА (25:75) установлено эмпирическое уравнение общей скорости:

$$V_c = k_c [\text{Na-AMC}]^{3,1} [\text{Na-AK}]^{0,8} [\text{ПК}]^{1,0} \quad (4)$$

Сопоставление уравнений (2) и (4) свидетельствует о малом изменении порядков реакции по сомономерам и существенном изменении порядка реакции по инициатору. Порядок реакции по инициатору 0,5 в уравнении (2) свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей, а порядок по инициатору 1,0 в уравнении (4) – о мономолекулярном обрыве цепей вследствие частичной микрогетерогенности сополимеризации в концентрированных растворах мономеров в смеси вода – ДМФА (25:75).

Значения  $v_0$ , ММ и выход сополимера симбатно возрастают с увеличением концентрации Na-AMC и Na-AK. С ростом концентрации инициатора повышается  $v_0$  и выход сополимера, но снижается  $[\eta]$ , что характерно для радикальной полимеризации.

#### Сополимеризация в водно-спиртовых растворах

Сополимеризацию Na-AMC ( $M_1$ ) с Na-AK ( $M_2$ ) проводили в 30%-ных растворах мономеров в воде, смесях вода – метанол (92:8, 84:16, 75:25, 50:50) и вода – изопропанол (50:50) при 60°C с использованием ПК.

Значения  $v_0$ ,  $[\eta]$  и выхода сополимера (за 1 ч) возрастают с увеличением содержания воды в смеси вода – метанол. Причины изменения  $v_0$  те же, что и при увеличении содержания воды в смеси вода – ДМСО. Уменьшение  $[\eta]$  при увеличении содержания метанола в смеси вода – метанол связано с изменением ММ сополимера за счет усиления реакции передачи цепи на подвижные атомы водорода в гидроксильной группе метанола.

При сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смесях вода – метанол (50:50) и вода – изопропанол (50:50) увеличение содержания Na-AK в исходной смеси мономеров ( $M_2$ ) снижает значения  $v_0$ , ММ образующихся

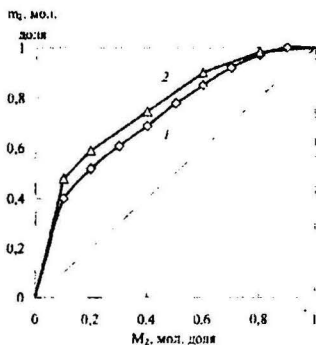


Рис. 5. Зависимость содержания звеньев Na-AK ( $m_2$ ) в сополимере Na-AMC с Na-AK от содержания Na-AK в исходной смеси мономеров ( $M_2$ ) при сополимеризации в смесях вода – спирт (50:50). Спирт: 1 – метанол; 2 – изопропанол

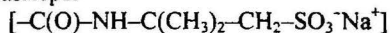
сополимеров (судили по  $[\eta]$ ) и выхода сополимеров. При  $M_2 = \text{const}$  отмечено, что при замене метанола на изопропанол в смеси всегда — спирт значения  $v_0$  увеличиваются, а значения  $[\eta]$  и выхода сополимера уменьшаются. Изменение  $[\eta]$  вызвано уменьшением ММ сополимера вследствие большей способности изопропанола участвовать в реакциях передачи цепи по сравнению с метанолом.

В смесях вода — метанол и вода — изопропанол в широкой области составов исходной смеси мономеров образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK (рис. 5). Из данных о составе сополимера методом Келена-Тьюдоша находили  $r_1$  и  $r_2$ , значения которых равны:  $r_1 = 0,10 \pm 0,01$  и  $r_2 = 2,30 \pm 0,04$  (в смеси вода-метанол 50:50) и  $r_1 = 0,06 \pm 0,01$  и  $r_2 = 3,35 \pm 0,04$  (в смеси вода-изопропанол 50:50). При сополимеризации в смесях вода — метанол и вода — изопропанол  $r_2 > r_1$ .

При  $M_2 = \text{const}$  отмечено некоторое увеличение содержания звеньев Na-AK в сополимере при замене метанола на изопропанол в смеси вода — спирт (переход от кривой 1 к кривой 2). Это следствие увеличения  $r_2$  и незначительного уменьшения  $r_1$ .

При замене изопропанола на метанол в смеси вода — спирт увеличивается полярность среды и степень ионизации ионогенных групп мономеров и их звеньев в макрорадикалах, что смещает вправо ионизационное равновесие (1). В результате усиливаются электростатические отталкивания между фиксированными одноименными зарядами вдоль цепи, что косвенно подтверждается вискозиметрическими данными для сополимера Na-AMC с Na-AK.

В результате вышесказанного уменьшаются значения  $k_p$  и  $k_o$ . Однако определяющим является уменьшение  $k_p$ , что подтверждается увеличением  $[\eta]$  растворов сополимеров. Поэтому при замене изопропанола на метанол в смеси вода — спирт уменьшаются значения  $v_0$  и  $r_2$ . В условиях эксперимента  $r_1$  изменяется незначительно при изменении природы растворителя. Причиной этому является различие в размерах заместителей, на концах которых расположены ионогенные группы. В молекуле Na-AMC заместитель имеет большие линейные размеры



и способен принимать большее число конформаций в пространстве по сравнению с Na-AK, имеющим короткий заместитель ( $[-C(O)-O^-Na^+]$ ). Поэтому электростатические эффекты в актах роста цепи для макрорадикалов с концевыми звеньями Na-AMC являются незначительными и практически не сказываются на значениях  $r_1$  при изменении природы исследованных растворителей.

Установлено уравнение общей скорости сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смеси вода — изопропанол (50:50), которое имеет вид:

$$V = k_c [Na-AMC]^{2,3} [Na-AK]^{6,9} [PK]^{0,5}. \quad (5)$$

Найденная величина порядка реакции по инициатору 0,5 свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей при сополимеризации.

## Свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия

### Сополимеры как флокулянты и стабилизаторы водных суспензий каолина

Флокулирующие и стабилизирующие свойства сополимеров Na-АМС с Na-АК изучали на водных суспензиях каолина, которые используются в качестве модельных дисперсных систем для оценки флокулирующей способности водорастворимых полимеров. Концентрация дисперсной фазы составляла  $C_d = 10\%$ . Концентрация сополимеров варьировалась в интервале  $C_p = (0,1-10) \times 10^{-3}\%$ . За критерий

флокулирующего эффекта ( $D$ ) сополимеров было принято относительное изменение скоростей седimentации суспензий в присутствии и в отсутствие сополимеров. Установлено возрастание флокулирующего

эффекта с увеличением  $C_p$  в интервале  $(0,1-1) \times 10^{-3}\%$ , что вызвано увеличением концентрации полимерных мостиков, образующихся при одновременной адсорбции макромолекул на поверхности двух или большего числа частиц каолина.

При дальнейшем увеличении  $C_p$  в интервале  $(1-10) \times 10^{-3}\%$  происходит заполнение сополимером адсорбционного слоя и многоточечная адсорбция макромолекул на каолине. Образующаяся вокруг частиц каолина оболочка из адсорбированных сегментов макромолекул создает стерические затруднения подвижности частиц. Вследствие этого, а также усиления электростатических отталкиваний между агрегатами из частиц каолина и макромолекул, по мере увеличения  $C_p$  снижаются значения параметра  $D$ . Значения параметра  $D$  возрастают с увеличением ММ сополимеров (судили по значениям  $[\eta]$ ), что объясняется увеличением эффективных размеров макромолекулярных клубков  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  сополимера. Это способствует связыванию макромолекулярными мостиками большого числа частиц каолина, ускоряя осаждение и увеличивая

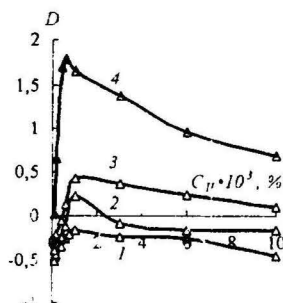


Рис. 6. Зависимость флокулирующего эффекта в 10%-ной суспензии каолина от концентрации  $C_p$  (%) сополимеров Na-АМС с Na-АК. Содержание звеньев Na-АМС в сополимере (мол.%): 1 – 33,2, 2 – 33,6, 3 – 34,8, 4 – 36,3.  $[\eta]$  (см<sup>3</sup>/г): 1 – 114, 2 – 146, 3 – 212, 4 – 280.

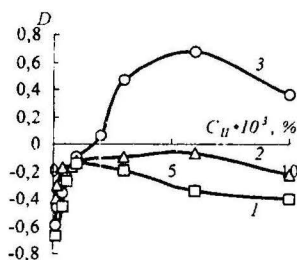


Рис. 7. Зависимость флокулирующего эффекта в 10%-ой суспензии каолина от концентрации  $C_p$  (%) сополимеров Na-АМС с NH<sub>4</sub>-АК (1), Na-АМС с Na-АК (Na-АМС 43,4 мол.%;  $[\eta]=169$  см<sup>3</sup>/г) (2) и АА с Na-АК (3).

значения  $D$ .

Параметр  $D$  также возрастает с увеличением в сополимере звеньев Na-АМС вследствие увеличения эффективных размеров макромолекулярных клубков  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ . Это способствует «охвату» макромолекулярными мостиками большего числа частиц каолина и увеличивает флокулирующий эффект сополимера.

Синтезированные сополимеры при  $C_{\Pi} < 1 \times 10^{-3}\%$  являются более эффективными флокулянтами (рис. 6 и 7), а при  $C_{\Pi} > 1 \times 10^{-3}\%$  - более эффективными стабилизаторами водных суспензий (рис. 7), чем известные водорастворимые полимеры (Na-АМС с  $\text{NH}_4\text{-АК}$  и АА с Na-АК).

Флокулирующий эффект  $D$  возрастает с увеличением ионной силы раствора  $\mu$ , вызываемой добавкой NaCl вследствие ослабления электростатических отталкиваний между полианионами сополимера и поверхностью каолина. При замене NaCl на  $\text{CaCl}_2$  седиментационная устойчивость суспензии снижается в результате образования мостиков типа «частица — макромолекула —  $\text{Ca}^{2+}$  — макромолекула — частица». Отмеченные взаимодействия превалировали над ослаблением флокуляции в результате «поджатия» макромолекулярных клубков сополимера в растворе с увеличением  $\mu$ .

#### ***Сополимеры как флокулянты водных суспензий каолина с коагулянтами***

Изучены закономерности осветления суспензий каолина с помощью сополимеров Na-АМС с Na-АК как флокулянтов (Ф) при использовании коагулянтов (К), таких как хлорид гидроксиалюминия (ХГА) и сульфат алюминия (СА). Установлено, что осветление суспензии каолина усиливается с повышением концентрации коагулянтов и особенно ХГА.

При раздельном введении Ф и К значения  $D$  больше, чем в случае одновременного введения Ф и К. В последнем случае происходит нейтрализация зарядов и уменьшение  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ , что снижает возможность «охвата» сополимерными мостиками частиц каолина. При  $C_K = \text{const}$  большие значения  $D$  наблюдаются при введении К перед Ф, что обусловлено полнотой гидролиза коагулянта и интенсификацией осаждения частиц каолина.  $D$  не зависит от времени ввода Ф, поскольку гидролиз фактически завершается через 1 минуту.

В присутствии ХГА при режиме ввода К+Ф флокулирующий эффект уменьшается с ростом  $C_{\Pi}$  в интервале  $(1-10) \times 10^{-3}\%$  и возрастает с увеличением значений  $[\eta]$ , содержания звеньев Na-АМС и концентрации NaCl и  $\text{CaCl}_2$ , а также при замене NaCl на  $\text{CaCl}_2$  по вышеописанным причинам.

#### ***Термические, адгезионные, антистатические, незапотевающие свойства и клеящая способность сополимеров***

Методами ДТА и ТГА были изучены термические свойства сополимеров Na-АМС с Na-АК различного состава, а также гомополимеров — поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (Na-ПАМС) и полиакрилата натрия (Na-ПАК). Установлено, что сополимеры Na-АМС с Na-АК характеризуются температурой начала термоокислительной деструкции

225°C, причем с увеличением в сополимерах звеньев Na-AMC от 3 до 44 мол.% значения температур деструкции возрастают до 250°C.

Изучена пленкообразующая способность сополимеров Na-AMC с Na-AK различного химического состава, а также адгезионные, антистатические и незапотевающие свойства сополимерных покрытий, полученных из 3%-ных растворов сополимеров в смесях вода-этиловый спирт (2,5:1) и вода-ДМСО (1:3), нанесенных на подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), триацетата целлюлозы (ТАЦ), полиметилметакрилата (ПММА), полиимида, поликарбоната, поливинилхлорида (ПВХ), полистирола и силикатного стекла (ССТ). Установлено, что покрытия на основе сополимеров на подложках из ПММА, ПЭТФ, ТАЦ и ССТ (а для некоторых составов и на ПВХ) имеют достаточно высокую адгезию, равную 1 баллу.

Сополимерные покрытия на подложках из различных промышленных полимеров имеют значения  $\rho_s$ , равные  $10^7$ – $10^9$  Ом. Установлено, что величина  $\rho_s$  покрытий из сополимеров на порядок ниже по сравнению с  $\rho_s$  покрытий на основе гомополимеров Na-ПАМС и Na-ПАК. Минимальная величина  $\rho_s$  достигнута при содержании в сополимере 10–20 мол.% звеньев Na-AMC. Это свидетельствует о перспективности сополимеров в качестве основы антистатических композиций для дестатизации полимерных материалов.

Проведены измерения оптической плотности светопрозрачных покрытий, полученных нанесением на ПЭТФ-пленку 3%-ных растворов сополимеров Na-AMC с Na-AK из смеси вода-ДМСО (1:3). При перепадах температур от -18°C до +25°C изменение оптической плотности (0,07%) соответствовало данным, полученным для незапотевающих пленок (ТУ 6-17-1352-85). Следовательно, полученные сополимерные покрытия обладают незапотевающей способностью.

Получены клеевые соединения бумаги при использовании 6%-ных водных растворов сополимеров. Установлено, что предел прочности полученных клеевых соединений на 10–20% превышает этот показатель для поливинилацетатной дисперсии (марки ДФ-47/7ВП), широко применяемой в полиграфической промышленности.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены кинетические закономерности гомогенной радикальной сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде, водно-солевых и водно-органических (ДМСО, ДМФА, метанол, изопропанол) средах. Изучено влияние ионизирующей способности среды, ионной силы раствора, природы и полярности растворителя на  $v_0$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  и  $[\eta]$  (для косвенной оценки молекулярной массы) образующихся сополимеров, что объясняется изменением электростатических взаимодействий в системе. Показана возможность проведения направленного синтеза сополимеров с регулируемыми характеристиками путем изменения природы реакционной среды.

2. Показано, что при сополимеризации Na-АМС ( $M_1$ ) с Na-АК ( $M_2$ ) в водных растворах  $v_0$  и  $[\eta]$  растворов сополимеров возрастают с увеличением суммарной начальной концентрации мономерной смеси в растворе и доли в ней Na-АМС. С ростом конверсии  $[\eta]$  растворов сополимеров не изменяется. Во всех исследованных средах образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-АК, ( $r_2 > r_1$ ). Содержание звеньев Na-АМС в сополимере незначительно возрастает с увеличением суммарной начальной концентрации мономерной смеси. Выход сополимера возрастает с увеличением концентрации сомономеров и инициатора.

3. Установлено, что с увеличением в воде концентрации NaCl значения  $v_0$  возрастают, а  $[\eta]$  растворов сополимеров падают. Содержание звеньев Na-АК в сополимере не изменяется с конверсией, а при добавлении NaCl увеличивается.

4. Установлено, что с увеличением содержания воды во всех исследованных водно-органических средах параметры  $v_0$  и  $[\eta]$ , а также доля звеньев Na-АК в сополимерах возрастают. При замене метанола на изопропанол величина  $v_0$  и доля звеньев Na-АК в сополимере возрастают, а значения  $[\eta]$  и выхода сополимера падают.

5. Обнаружен флокулирующий эффект ( $D$ ) в водных суспензиях каолина при концентрации в них сополимеров  $C_{\Pi} = (0,1-10) \times 10^{-3}\%$ , который возрастает с увеличением их концентрации в растворе в интервале  $C_{\Pi} = (0,1-1) \times 10^{-3}\%$ ,  $[\eta]$  и содержания звеньев Na-АМС в сополимере, а также при добавлении NaCl и особенно  $\text{CaCl}_2$ . Установлено заметное повышение значений  $D$  сополимеров в присутствии коагулянтов - СА и особенно ХГА, при его первоначальном введении в суспензию (перед введением флокулянта). В интервале  $C_{\Pi} = (1-10) \times 10^{-3}\%$  сополимеры проявляют свойства стабилизаторов суспензий. Соплимеры Na-АМС с Na-АК повышают седиментационную устойчивость водной суспензии каолина, которая усиливается с уменьшением значений  $[\eta]$ .

6. Показана возможность применения сополимеров Na-АМС с Na-АК в качестве антистатических ( $\rho_s = 10^7-10^{10}$  Ом), адгезионно-активных покрытий на ПММА, ПЭТФ, ТАЦ, ССТ и клеевых композиций для бумаги.

## Основные публикации по теме диссертации

Статьи в изданиях, определенных ВАК для размещения результатов диссертационных работ:

1. Kurenkov, V. F. Copolymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate with Sodium Acrylate in Concentrated Aqueous Solutions / V.F. Kurenkov, A.V. Kurenkov, F.I. Lobanov // Polym. Sci. – Ser.B. – 2009. – Vol.51. – N7–8. – P. 291–295.
2. Kurenkov, A. V. Sedimentation of Kaolin Suspension with Copolymers of Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate with Sodium Acrylate / A.V. Kurenkov, V.F. Kurenkov, F.I. Lobanov // Rus. J. Appl. Chem. – 2009. – Vol.82. – N11. – P. 2041–2046.
3. Куренков, А. В. Седиментация суспензии каолина сополимерами 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия / А.В. Куренков, В.Ф. Куренков, Ф.И. Лобанов // Журн. прикл. химии. – 2009. – №11. – Т.82. – С. 1894–1898.
4. Куренков, В. Ф. Сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в концентрированных водных растворах / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Ф.И. Лобанов // Высокомолекул. соед. – 2009. – Т.51. – №8. – С. 1554–1558.
5. Куренков, В. Ф. Концентрационный эффект при сополимеризации 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в водных растворах / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Ф.И. Лобанов // Высокомолекул. соед. – Сер.Б. – 2010. – Т.52. – №8. – С. 1530–1534.
6. Kurenkov, V. F. Concentration Effect in Copolymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate with Sodium Acrylate in Aqueous Solutions / V.F. Kurenkov, A.V. Kurenkov, F.I. Lobanov // Polym. Sci. – Ser.B. – 2010. – Vol.52. – N.7–8. – P. 487–491.
7. Шевцова, С. А. Термические свойства сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия / С.А. Шевцова, Н.Н. Кухтинова, А.В. Куренков, В.Ф. Куренков // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №8. – С.76–81.
8. Куренков, В. Ф. Радикальная сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в водно-спиртовых растворах / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Ф.И. Лобанов // Высокомолекул. соед. – 2011. – Сер.Б. – Т.53. – №3. – С. 482–486.
9. Куренков, В. Ф. Сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия в водно-диметилсульфоксидных растворах / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т.84. – №4. – С.643–648.
10. Kurenkov, V. F. Radical Copolymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonate and Sodium Acrylate in Water-Alcohol Solutions /



Статьи в журналах, сборниках научных трудов и тезисы докладов:

1. Куренков, А. В. Радиальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатами аммония и натрия в концентрированных водных растворах / А.В. Куренков, Д.Ф. Султанова, В.Ф. Куренков, Ф.И. Лобанов // Энциклопедия инженера химика. – 2009. – №4. – С. 36–41.
2. Куренков, В. Ф. Осветление суспензий каолина сополимерами 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия совместно с коагулянтами / В.Ф. Куренков, А.В. Куренков, Т.В. Каюрова // Энциклопедия инженера химика. – 2009. – №11. – С. 2–7.
3. Kurenkov, A. V. Copolymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate with Sodium Acrylate in the concentrated aqueous Solutions / A.V. Kurenkov, V.F. Kurenkov, F.I. Lobanov // Тезисы докладов V Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 10.
4. Куренков, А. В. Адгезионные, антистатические и незапотевающие свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия / А.В. Куренков, С.А. Шевцова, Н.Н. Кухтинова, В.Ф. Куренков // Энциклопедия инженера химика. – 2010. – №7. – С. 2–6.
5. Куренков, А. В. Свойства пленочных покрытий из сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия на подложках из различных промышленных полимеров / А.В. Куренков, С.А. Шевцова, В.Ф. Куренков, А.Е. Занкин // Тезисы и доклады IV-ой Всероссийской научно-практической конференции «Прикладные аспекты химической технологии, полимерных материалов и наносистем» имени А.М.Белюсова («Полимер-2010»). – Бийск. – 2010. – С.90–91.

Соискатель

А.В. Куренков





102